



Espacenet

Bibliographic data: JP 2000355619 (A)

PROCESSIBLE THERMOPLASTIC POLYURETHANE MOLDING MATERIAL

Publication date:	2000-12-26
Inventor(s):	MUEHLFELD HORST; WAGENER SILKE +
Applicant(s):	FREUDENBERG CARL FA ±
Classification:	 international: B60R13/02; C08G18/42; C08G18/44; C08G18/65; C08G18/66; C08J5/00; D06M15/564; (IPC1-7): B60R13/02; C08G18/65; C08J5/00; D06M15/564 European: C08G18/42H3G; C08G18/44; C08G18/66M2A
Application number:	JP20000096941 20000331
Priority number (s):	DE19991015932 19990409
Also published as:	<ul style="list-style-type: none">● EP 1043349 (A2)● EP 1043349 (A3)● EP 1043349 (B1)● US 6586553 (B1)● DE 19915932 (A1)● more

Abstract of JP 2000355619 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastically processible polyurethane molding material which does not contain a migrating by-product and has a high light resistance. **SOLUTION:** This molding material is formed by the reaction of a mixture comprising (A) at least one aliphatic polyol which is selected from among polyadipates, polycaprolactones, polycarbonates, polytetrahydrofuran, and copolymers corresponding to those polymers and has a mol.wt. of 450-4,000 and an OH value of 20-235, (B) 1,6-hexamethylene diisocyanate, and (C) a chain extender selected from among 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, and 1,4-cyclohexanediol, in an equivalent ratio of the diisocyanate to the polyol of (1:1.5)-(1:14.0) and in an isocyanate index of 96-105. The isocyanate index is obtained by multiplying the equivalent ratio of isocyanate groups to the sum of hydroxyl groups of the polyol and the chain extender by 100.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-355619

(P2000-355619A)

(43)公開日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ナーマコート(参考)
C 0 8 G 18/65		C 0 8 G 18/65	A
B 6 0 R 13/02		B 6 0 R 13/02	B
D 0 6 M 15/564		D 0 6 M 15/564	
// C 0 8 J 5/00	C F F	C 0 8 J 5/00	C F F

審査請求 有 請求項の数 7 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-96941(P2000-96941)

(22)出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(31)優先権主張番号 19915932.7

(32)優先日 平成11年4月9日 (1999.4.9)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590002345

カール・フロイデンベルク
ドイツ連邦共和国69469ヴァインハイム,
ヘーネルヴェーク 2-4

(72)発明者 ホースト・ミュールヘルト

ドイツ国64689・グラセレンバッハ, ジー
クフリートリング・23

(72)発明者 ジルケ・ワグナー

ドイツ国76829・ランダウ, イム・ホーゲ
ルサンク・53アーベ

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 驚 (外2名)

(54)【発明の名称】 加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料

(57)【要約】

【課題】 マイグレートする副生成物を含まず、かつ高い耐光性を有する、熱可塑的に加工可能なポリウレタン成形材料を提供する。

【解決手段】 本発明のポリウレタン成形材料は、ポリアジペート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリテトラヒドロフラン及びこれらに相応する共重合体からなる群から選択され、分子量が450~4000であり、OHが価20~235である、1以上の脂肪族ポリオールと、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール及び1,4-シクロヘキサンジオールからなる群から選択された連鎖延長剤との混合物の反応により生成され、ポリオールに対する1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの当量比が1:1.5~1:14.0の範囲にあり、ポリオール及び連鎖延長剤のヒドロキシル基の合計に対するイソシアネート基の当量比に100を乗じたイソシアネートインデックスが96~105の範囲内にあることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マイグレートする環状オリゴウレタンを含まず、かつ高い耐光性を備える加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料であって、ポリアジペート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネット、ポリテトラヒドロフラン及びこれらに相応する共重合体からなる群から選択され、分子量が450～4000でありかつOH価が20～235である、1以上の脂肪族ポリオールと、

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール及び1,4-シクロヘキサンジオールからなる群から選択された連鎖延長剤との混合物の反応により生成され、前記ポリオールに対する1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの当量比が1:1.5～1:14.0の範囲にあり、前記ポリオール及び前記連鎖延長剤のヒドロキシル基の合計に対するイソシアネート基の当量比に100を乗じたイソシアネートインデックスが96～105の範囲内にある、ことを特徴とする熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項2】前記ポリアジペートが、アジピン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリカプロラクトン類、ポリカーボネット類、ポリテトラヒドロフラン類、上記物質の混合物、ポリカーボネット類及びポリテトラヒドロフラン類の共重合体とポリカプロラクトン類、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、これらの混合物からなる群から選択されるポリオール成分とからなる、請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項3】前記連鎖延長剤が1,6-ヘキサンジオールである、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項4】前記熱可塑性ポリウレタン成形材料が、自動車の車内の形成材料として使用される、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項5】前記熱可塑性ポリウレタン成形材料が、食品の包装材を製造するために使用される、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項6】前記熱可塑性ポリウレタン成形材料が、衛生用途又は医療用途の成形体、フィルム、紡織物を製造するために使用される、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【請求項7】前記熱可塑性ポリウレタン成形材料が、繊維工業用の溶着剤又は接着剤を製造するために使用される、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマイグレートする副

生成物を含まず、かつ高い耐光性を備える加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料に関する。

【0002】

【従来の技術】独国特許DE 26 58 136号及びDE 42 03 307号明細書から種々の脂肪族ポリオール類と、1,4-ブタンジオールのような連鎖延長剤を含む1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物からなる加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料が知られている。それらに記載されたポリウレタン成形材料は、特に食品包装材の製造に使用することができ、さらに装飾的に使用されるフィルムの製造にも使用することができる。上記特許明細書に記載されたポリウレタン成形材料は、確かにその溶融特性に関しては熱可塑性を利用した加工方法に適し、またその強度水準は食品包装材や装飾的使用に適している。しかしポリウレタン成形材料の中に環状オリゴウレタンが存在し、これはポリウレタン成形材料の利用範囲を著しく制限する。このシクロオリゴウレタン、環状オリゴウレタンがマイグレートすることにより、例えばフィルムの表面に光学的変化が生じる可能性がある。多くの用途にとって、これは全く望ましいことではない。このマイグレートする物質の存在により、食品包装材として、あるいは衛生用途又は医療用途の成形体として利用するための使用は避けられている。

【0003】さらに白層形成を発生しにくい、マイグレートする副生成物を含まない材料を自動車工業界が強く要求するため、自動車の車内における公知のポリウレタン成形材料の使用は、もはや重視されていない。

【0004】また食品包装材として、及び衛生用途又は医療用途の成形体として利用するための使用は、マイグレートする副生成物の存在により排除されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、マイグレートする副生成物を含まない、加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料とその使用を示すことを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような課題は、請求項1に開示した方法で得られる加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料により解決される。すなわち本発明の熱可塑性ポリウレタン成形材料は、ポリアジペート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネット、ポリテトラヒドロフラン及びこれらに相応する共重合体からなる群から選択され、分子量が450～4000でありかつOH価が20～235である、1以上の脂肪族ポリオールと、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール及び1,4-シクロヘキサンジオールからなる群から選択された連鎖延長剤との混合物の反応により生成され、ポリオールに対する1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの当量比が1:1.5～1:14.0の範囲にあり、ポリオール及び連鎖延長剤のヒドロキシル基の合計に対するイソシアネート基の当量比に10

0を乗じたイソシアネートインデックスが96～105の範囲内にある、ことを特徴とする。マイグレートする副生成物を含まない加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料において、本発明によれば、以下に示した条件下で、試料すなわち熱可塑性ポリウレタン成形材料の表面でオリゴウレタンが検出されないポリウレタン成形材料が提供される。

【0007】本発明においては、ポリアジペートが、アジピン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリカプロラクトン類、ポリカーボネート類、ポリテトラヒドロフラン類、上記物質の混合物、ポリカーボネート類とポリテトラヒドロフラン類の共重合体及びポリカプロラクトン類、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、これらの混合物からなる群から選択されるポリオール成分とからなることが好ましい。また本発明においては、連鎖延長剤が1,6-ヘキサンジオールであることが好ましい。

【0008】上記の構成により生成される本発明の熱可塑性ポリウレタン成形材料は、自動車の車内の形成材料として使用することができる。また食品の包装材を製造するために、あるいは衛生用途又は医療用途の成形体、フィルム、紡織物を製造するために使用することができる。さらに本発明の熱可塑性ポリウレタン成形材料は、繊維工業用の溶着剤又は接着剤を製造するために使用することができる。

【0009】連鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを使用して、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートをポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールと反応させることによって、環状オリゴウレタン、特に環状二量体及び1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる環状四量体が生じる。これらの低分子化合物は特徴的なマイグレートする性質を有し、特にポリウレタン成形材料の表面に白層形成を生じさせる可能性がある。

【0010】環状二量体は水溶性であり、かつ昇華可能である。環状四量体は結晶性であり、かつ水溶性であるが、昇華しない。このような両化合物はマイグレートし、ポリウレタン成形材料の表面に白層を形成する。このためマイグレートしかつ昇華可能であるオリゴマ成分を含有し、一部水溶性のオリゴマ成分を含有するポリウレタンは多くの用途に対して適さない。特に食品、衛生及び医療分野での使用は、マイグレートする副生成物の一部が水性溶剤内への良好な溶解性を示すために除外されなければならない。例えば自動車の車内における表面被覆として使用した場合、このようなポリウレタンは高い機械的性質を備えているが、表面に白層を形成するため、使用することができない。

【0011】このようなポリウレタン成形材料の使用

は、食品、衛生及び医療分野において、特に水性溶剤へのマイグレートする副生成物の一部良好な溶解性のために、除外されなければならない。

【0012】驚くべきことに、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール及び1,4-シクロヘキサンジオールからなる群から選択された連鎖延長剤とを、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールを基材とする脂肪族と反応させてポリウレタン成形材料を製造することにより、製造されたポリウレタン成形材料は、特殊開発された白層試験によっても、環状オリゴウレタンの存在が全く検出されないことが見出された。

【0013】オリゴウレタンのマイグレートによる白層形成は連続的な過程である。この白層は数週間又は数か月後に初めて明らかに見出される。しかしポリウレタン成形材料を飽和水蒸気の雰囲気中に保持することによりマイグレート過程が著しく加速される。その結果試料表面における白層の同定及び定量、すなわち白層の特性化は、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)による検査のような非常に敏感な検出方法により、飽和水蒸気の雰囲気中という条件下で2日間保持したポリウレタンの試料に対して行うことが可能である。

【0014】白層形成は、飽和水蒸気の雰囲気中、48°C及び80°Cで48時間以上暴露された試料に対して、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)により検査することができる。ジウレタン及びテトラウレタンは、波長領域1800cm⁻¹～1400cm⁻¹に、ポリウレタンマトリックスの固有帯域、吸収帯と重なり合わない特徴的な帯域、吸収帯の組み合せを有する。

【0015】本発明に基づき得られるポリウレタン成形材料は、以下に挙げた実施例が示すように、公知の脂肪族の加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料に対し機械的又は加工技術的欠点をもたない。また経済的に加工処理するための結晶化挙動に対しても、特に1,6-ヘキサンジオールが連鎖延長剤として使用される場合に、本質的な影響を及ぼさない。この本発明によるポリウレタン成形材料は、さらに以下の長所を有する。

- －飽和水蒸気の雰囲気中、48°C及び80°Cで48時間以上暴露された試料において、シクロオリゴウレタンが検出されない；
- －射出成形法、溶融押出法、溶融紡糸法、焼結法又は溶着法のような熱可塑性樹脂加工法において良好な加工性を示す；
- －上記方法における経済的な加工処理に対して良好な結晶化挙動、特に迅速な再結晶化を示す；
- －高い引張強度、高い引裂強度及び高い引裂伝搬強度を備える；
- －良好な弾性特性を有する；
- －高い耐光性、すなわち光線の作用によって黄変しない。

【0016】本発明に基づくポリウレタン成形材料は、その製造時又はその再加工前に、公知の充填剤及び添加剤、防火剤及び老化防止剤並びに加工助剤及び顔料を混合することができる。

【0017】

分子量が2000であり、OH値が56.0であるポリカプロラクトン——100.00重量部

1,6-ヘキサンジオール——15.57重量部

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート——30.00重量部

このときイソシアネートインデックスは98.2である。製造方法は以下の通りである：製造は一段法で行なう。ポリカプロラクトン、1,6-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを反応容器の中で攪拌しながら80°Cに加熱する。発熱反応により温度が約12分後に180°Cに上昇した。この温度で生成物をポリテトラフルオロエチレンフィルムに流延した。約8時間後に、生成されたプレートを顆粒に加工した。

【0019】ポリウレタン成形材料は以下の溶融性質を有する：

融点：160°C

DIN ISO 1133に基づく荷重2.16kgにおけるメルトイインデックスは以下の通りである：

170°Cで測定：17g/10min、

200°Cで測定：60g/10min、

220°Cで測定：144g/10min。

【0020】加圧法で製造された厚み1mmのプレートは以下の性質を有する：

及びネオペンチルグリコールとからなるポリエステル——100.00重量部

1,6-ヘキサンジオール——11.12重量部

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート——24.00重量部

このときイソシアネートインデックスは99.2である。

【0024】製造は実施例1と同様に行なった。

【0025】ポリウレタン成形材料は以下の溶融性質を有する：

融点：165°C

DIN ISO 1133に基づく荷重2.16kgにおけるメルトイインデックスは以下の通りである：

170°Cで測定：3.5g/10min、

200°Cで測定：21.3g/10min、

220°Cで測定：70.9g/10min。

【0026】加圧法で製造された厚み1mmのプレートは以下の性質を有する：

引張強度：34.1Mpa

伸び率：756%

分子量が2000であり、OH値が56.0であるポリカーボネートジオール——100.00重量部

1,5-ペンタンジオール——13.73重量部

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート——30.00重量部

このときイソシアネートインデックスは98.2である。

【0030】製造は例1と同様に行なった。

【発明の実施の形態】本発明は、以下の実施例により、より詳しく説明され、理解することができる。

【0018】実施例1

混合物の組成は以下の通りである：

【0021】ポリウレタン成形材料のマイグレートする副生成物に対する試験：上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中48°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0022】上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中80°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0023】実施例2

混合物の組成は以下の通りである：分子量が2000であり、OH値が56.0である、アジピン酸と、ヘキサンジオール

引張強度：70.8N/mm。

【0027】ポリウレタン成形材料のマイグレートする副生成物に対する試験：上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中48°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0028】上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中80°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0029】実施例3

混合物の組成は以下の通りである：

【0031】ポリウレタン成形材料は以下の溶融性質を有する：

融点: 140°C

DIN ISO 1133に基づく荷重2.16kgにおけるメルトイントイデックスは以下の通りである:

170°Cで測定: 12g/10min.

200°Cで測定: 78g/10min.

220°Cで測定: 126g/10min.

加圧法で製造された厚み1mmのプレートは以下の性質を有する:

引張強度: 29.4Mpa

伸び率: 695%

引裂強度: 60.5N/mm。

【0032】ポリウレタン成形材料のマイグレートする

分子量が2000であり、OH値が56.0であるポリカーボネートジオール——10

0.00重量部

1,4-シクロヘキサンジオール——11.10重量部

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート——24.00重量部

このときイソシアネートインデックスは98.2である。

【0035】製造は例1と同様に行なった。

【0036】ポリウレタン成形材料は以下の溶融性質を有する:

融点: 155°C

DIN ISO 1133に基づく荷重2.16kgにおけるメルトイントイデックスは以下の通りである:

170°Cで測定: 4.8g/10min.

200°Cで測定: 39g/10min.

220°Cで測定: 92g/10min.

【0037】加圧法で製造された厚み1mmのプレートは以下の性質を有する:

引張強度: 24.2Mpa

混合物の組成

分子量が2000であり、OH値が56.0であるポリカーボネートジオール——50

0.00重量部

分子量が2000であり、OH値が56.0である、アジピン酸とブタンジオールからなるポリエステル——50.00重量部

1,6-ヘキサンジオール——15.57重量部

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート——30.00重量部

このときイソシアネートインデックスは98.2である。

【0041】製造は例1と同様に行なった。ポリウレタン成形材料は以下の溶融性質を有する:

融点: 165°C

DIN ISO 1133に基づく荷重2.16kgにおけるメルトイントイデックスは以下の通りである:

170°Cで測定: 4.1g/10min.

200°Cで測定: 13g/10min.

220°Cで測定: 46g/10min.

【0042】加圧法で製造された厚み1mmのプレートは以下の性質を有する:

引張強度: 48.2Mpa

伸び率: 713%

引裂強度: 96N/mm。

副生成物に対する試験: 上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中48°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0033】上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中80°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0034】実施例4

混合物の組成は以下の通りである:

伸び率: 776%

引裂強度: 37.7N/mm。

【0038】ポリウレタン成形材料のマイグレートする副生成物に対する試験: 上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中48°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0039】上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中80°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0040】実施例5

【0043】ポリウレタン成形材料のマイグレートする副生成物に対する試験: 上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中48°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0044】上記のようにして製造した熱可塑性ポリウレタン成形材料を、飽和水蒸気の雰囲気中80°Cで48時間保持した。この試料をFTIRで検査したところ、シクロオリゴウレタン固有の吸収帯は検出されなかった。

【0045】

【発明の効果】本発明により、マイグレートする副生成物を含まず、かつ高い耐光性を有する、熱可塑的に加工可能なポリウレタン成形材料が提供される。マイグレ

トする環状オリゴウレタン類を含まず、かつ高い耐光性の、加工可能な熱可塑性ポリウレタン成形材料は、ポリアジペート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリテトラヒドロフラン及びこれらに相応する共重合体からなる群から選択され、分子量が450～4000であり、OH値が20～235である、1以上の脂肪族ポリオールと、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオール及び1,4-シ

クロヘキサンジオールからなる群から選択された連鎖延長剤との混合物の反応により生成され、ポリオールに対する1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの当量比が1:1.5～1:14.0の範囲にあり、ポリオール及び連鎖延長剤のヒドロキシル基の合計に対するイソシアネート基の当量比に100を乗じたイソシアネートインデックスが96～105の範囲内にある。